

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

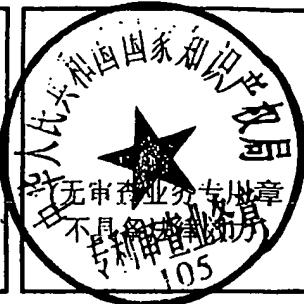
As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



中华人民共和国国家知识产权局

邮政编码:

香港湾仔港湾道 23 号鹰君中心 22 字楼
中国专利代理(香港)有限公司
刘宗杰, 梁永



申请号: 00812338.1	部门及通知书类型: 9-C	发文日期:
申请人:	松下电器产业株式会社	
发明名称:	高分子电解质型燃料电池	

第一次审查意见通知书 (进入国家阶段的 PCT 申请)

0250070 P 梁

- 依申请人提出的实审请求, 根据专利法第 35 条第 1 款的规定, 审查员对上述发明专利申请进行实质审查。
 根据专利法第 35 条第 2 款的规定, 国家知识产权局决定自行对上述发明专利申请进行审查。
- 申请人要求以其在:

JP 专利局的申请日 1999 年 9 月 2 日 为优先权日,
_____ 专利局的申请日 _____ 为优先权日,
_____ 专利局的申请日 _____ 为优先权日,

- 申请人于____年____月____日提交的修改文件, 不符合专利法实施细则第 51 条的规定。

申请人提交的下列修改文件不符合专利法第 33 条的规定, 因而不能接受:

国际初步审查报告附件的中文译文。
 依据专利合作条约第 19 条规定所提交的修改文件的中文译文。
 依据专利合作条约第 28 条或 41 条规定所提交的修改文件。

修改不能被接受的具体理由见通知书正文部分。

- 审查是针对原始提交的国际申请的中文译文进行的。

审查是针对下述申请文件进行的:

说明书 第____页, 按照原始提交的国际申请文件的中文译文;
第____页, 按照国际初步审查报告附件的中文译文;
第____页, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条规定所提交的修改文件;
第____页, 按照依据专利法实施细则第 51 规定所提交的修改文件。

权利要求 第____项, 按照原始提交的国际申请文件的中文译文;
第____项, 按照依据专利合作条约第 19 条规定所提交的修改文件的中文译文。
第____项, 按照国际初步审查报告附件的中文译文;
第____项, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条所提交的修改文件;
第____项, 按照依据专利法实施细则第 51 条规定所提交的修改文件。

附图 第____页, 按照原始提出的国际申请文件的中文译文;
第____页, 按照国际初步审查报告附件的中文译文;
第____页, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条所提交的修改文件;
第____页, 按照依据专利法实施细则第 51 条规定所提交的修改文件。

17 MAY 2004



中华人民共和国国家知识产权局

5. 本通知书引用下述对比文献 (其编号在今后的审查过程中继续沿用):

编 号	文 件 号 或 名 称	公 开 日 期 (或抵触申请的申请日)
1	WO 99/19927 A	1999 年 4 月 22 日
2	JP 60-60871 U	1985 年 4 月 27 日
3		
4		

6. 审查的结论性意见:

关于说明书:

- 申请的内容属于专利法第 5 条规定的不授予专利权的范围。
- 说明书不符合专利法第 26 条第 3 款的规定。
- 说明书的撰写不符合专利法实施细则第 18 条的规定。

关于权利要求书:

- 权利要求_____不具备专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。
- 权利要求 1-4 不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。
- 权利要求_____不具备专利法第 22 条第 4 款规定的实用性。
- 权利要求_____不符合专利法第 26 条第 4 款的规定。
- 权利要求_____不符合专利法第 31 条第 1 款的规定。
- 权利要求_____不符合专利法实施细则第 2 条第 1 款关于发明的定义的规定。
- 权利要求_____不符合专利法实施细则第 13 条第 1 款的规定。
- 权利要求_____不符合专利法实施细则第 20 条至第 23 条的规定。
-

上述结论性意见的具体分析见本通知书的正文部分。

7. 基于上述结论性意见, 审查员认为:

- 申请人应按照通知书正文部分提出的要求, 对申请文件进行修改。
- 申请人应在意见陈述书中论述其专利申请可以被授予专利权的理由, 并对通知书正文部分中指出的不符合规定之处进行修改, 否则将不能授予专利权。
- 专利申请中没有可以被授予专利权的实质性内容, 如果申请人没有陈述理由或者陈述理由不充分, 其申请将被驳回。
-

8. 申请人应注意下述事项:

- (1) 根据专利法第 37 条的规定, 申请人应在收到本通知书之日起的 肆 个月内陈述意见, 如果申请人无正当理由逾期不答复, 其申请将被视为撤回。
- (2) 申请人对其申请的修改应符合专利法第 33 条的规定, 修改文本应一式两份, 其格式应符合审查指南的有关规定。
- (3) 申请人的意见陈述书和/或修改文本应邮寄或递交给中国专利局受理处, 凡未邮寄或递交给受理处的文件不具备法律效力。
- (4) 未经预约, 申请人和/或代理人不得前来中国专利局与审查员举行会晤。

9. 本通知书正文部分共有 2 页, 并附有下述附件:

- 引用的对比文件的复印件共 2 份 36 页。
-

第一次审查意见通知书正文

根据申请人提交的申请文件, 具体审查意见如下:

(1) 权利要求 1

权利要求 1 请求保护一种高分子电解质型燃料电池。对比文件 1 也公开了一种高分子电解质型燃料电池, 并披露了下述技术特征 (参见说明书第 4 页 14-22 行、表 4、5、6、附图 1、3): 高分子电解质膜以及其两侧的气体扩散电极组成的电解质膜-电极接合体 (参见附图标记 1、2、3), 导电性隔板 5 具有将燃料气体和氧化性气体供给气体电极的通路。导电性隔板由金属基材 S 和其上的导电性颗粒 (GP、CA) 组成 (参见图 3)。

权利要求 1 与对比文件 1 的区别在于, 权利要求 1 中导电性颗粒是分散在疏水性或碱基性树脂中构成导电性树脂层。对比文件 2 公开了一种用于燃料电池的隔板, 由导电性树脂构成, 即树脂中含有导电颗粒。该导电树脂在对比文件 2 中的作用与其在本发明中作用一样, 本领域普通技术人员容易由对比文件 2 想到用含有导电颗粒的导电性树脂替代对比文件 1 中所述的导电性颗粒, 即对比文件 2 给出了将上述技术特征应用到对比文件 1 中的启示, 而根据燃料电池的要求, 树脂最好是疏水的, 所以, 在对比文件 1 的基础上结合对比文件 2 得到权利要求 1 的技术方案是显而易见的, 没有突出的实质性特点和显著的进步, 权利要求 1 相对于对比文件 1、2 没有创造性, 不符合专利法二十二条第三款的规定。

(2) 权利要求 2、3

权利要求 2、3 的附加技术特征都属于本领域的公知常识, 因为碳粉末或玻璃状碳是燃料电池中常用的导电颗粒, 而选择具有一定比表面积的碳粉末对于本领域普通技术人员来说也是容易的, 并不需要花费创造性的劳动。所以, 当其引用的权利要求没有创造性时, 权利要求 2、3 也没有创造性, 不符合专利法二十二条第三款的规定。

(3) 权利要求 4

对比文件 1 中披露了 (参见说明书第 4 页 14-22 行以及表 4) 在金属基材 S 上有含有 Ni、Cr 等元素的金属层, 其中分散有碳颗粒, 本领域普通技术人员

容易想到当碳颗粒分散到树脂中后, 也可以在树脂层与金属基材间保留含有 Ni、Cr 等元素的金属层。所以, 当其引用的权利要求 1 没有创造性时, 权利要求 4 也没有创造性, 不符合专利法二十二条第三款的规定。

基于上述理由, 本申请的权利要求都不具备创造性, 同时说明书中也没有记载其他任何可以授予专利权的实质性内容, 因此即使申请人对权利要求进行重新组合或根据说明书记载的内容作进一步的限定, 本申请也不具备授予专利权的前景。如果申请人不能在本通知书指定的 4 个月答复期限内提出本申请具有新颖性和创造性的充分理由, 本申请将被驳回。

审查员: 黄宇晴

电 话: 82755425

Patent Office of the People's Republic of China

Address : Receiving Section of the Chinese Patent Office, No. 6 Tucheng Road West, Haidian District, Beijing. Postal code: 100088

Applicant	MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.			Seal of Examiner	Date of Issue
Agent	China Patent Agent (H.K.) Ltd.				January 2, 2004
Patent Application No.	00812338.1	Application Date	August 30, 2000	Exam Dept.	
Title of Invention	POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL				

First Office Action

(PCT application entering into the national phase)

1. Under the provision of Art. 35, para. 1 of the Patent Law, the examiner has made an examination as to substance of the captioned patent application for invention upon the request for substantive examination filed by the applicant.
- Under the provision of Art. 35, para. 2 of the Patent Law, the Chinese Patent Office has decided to conduct an examination of the captioned patent application for invention on its own initiative.
2. The applicant requests that

the filing date September 2, 1999 at the JP Patent Office be taken as the priority date of the present application,

the filing date at the Patent Office be taken as the priority date of the present application,

the filing date at the Patent Office be taken as the priority date of the present application.
3. The following amended documents submitted by the applicant cannot be accepted for failure to conform with Art. 33 of the Patent Law:
 - the Chinese version of the annex to the international preliminary examination report.
 - the Chinese version of the amended documents submitted according to the provision of Rule 19 of the Patent Cooperation Treaty.
 - the amended documents submitted according to the provision of Rule 28 or Rule 41 of the Patent Cooperation Treaty.

the amended documents submitted according to the provision of Rule 51 of the Implementing Regulations of the Patent Law.

See the text portion of this Office Action for detailed reasons why the amendment cannot be accepted.

4. Examination is conducted on the Chinese version of the initially-submitted international application.

Examination is conducted on the following document(s):

page _____ of the description, based on the Chinese version of the initially-submitted international application documents;

page _____ of the description, based on the Chinese version of the annex to the international preliminary examination report;

page _____ of the description, based on the amended documents submitted according to the provision of Rule 28 or Rule 41 of the Patent Cooperation Treaty;

page _____ of the description, based on the amended documents submitted according to the provision of Rule 51 of the Implementing Regulations of the Patent Law.

claim(s) _____, based on the Chinese version of the initially-submitted international application documents;

claim(s) _____, based on the Chinese version of the amended documents submitted according to the provision of Rule 19 of the Patent Cooperation Treaty;

claim(s) _____, based on the Chinese version of the annex to the international preliminary examination report;

claim(s) _____, based on the amended documents submitted according to the provision of Rule 28 or Rule 41 of the Patent Cooperation Treaty;

claim(s) _____, based on the amended documents submitted according to the provision of Rule 51 of the Implementing Regulations of the Patent Law.

Fig(s) _____, based on the Chinese version of the initially-submitted international application documents;

Fig(s) _____, based on the Chinese version of the annex to the international preliminary examination report;

Fig(s) _____, based on the amended documents submitted according to the provision of Rule 28 or Rule 41 of the Patent Cooperation Treaty;

Fig(s) _____, based on the amended documents submitted according to the provision of Rule 51 of the Implementing Regulations of the Patent Law.

5. The following reference document(s) is/are cited in this Office Action (its/their serial

number(s) will continue to be used in the subsequent course of examination):

Serial No.	Number or Title(s) of Document(s)	Date of Publication (or filing date of interfering application)
1	WO 99/19927 A	Date April 22, 1999
2	JP 60-60871 U	Date April 27, 1985
3		Date
4		

6. Concluding comments on the examination:

On the description:

- What is stated in the application comes within the scope of that no patent right shall be granted as prescribed in Art. 5 of the Patent Law.
- The description is not in conformity with the provision of Art. 26, para. 3 of the Patent Law.

On the claims:

- Claim(s) _____ come(s) within the scope of that no patent right shall be granted as prescribed in Art. 25 of the Patent Law.
- Claim(s) _____ has/have no novelty as prescribed in Art. 22, para. 2 of the Patent Law.
- Claim(s) 1-4 has/have no inventiveness as prescribed in Art. 22, para. 3 of the Patent Law.
- Claim(s) _____ has/have no practical applicability as prescribed in Art. 22, para. 4 of the Patent Law.
- Claim(s) _____ is/are not in conformity with the provision of Art. 26, para. 4 of the Patent Law.
- Claim(s) _____ is/are not in conformity with the provision of Art. 31, para. 1 of the Patent Law.
- Claim(s) _____ is/are not in conformity with the provisions of Rules 20 to 23 of the Implementing Regulations.
- Claim(s) _____ is/are not in conformity with the provision of Art. 9 of the Patent Law.
- Claim(s) _____ is/are not in conformity with the provision of Rule 12, para. 1 of the Implementing Regulations.

See the text portion of this Office Action for detailed analysis of the above

concluding comments.

7. Based on the above concluding comments, the examiner deems that

- the applicant should make amendment to the application document(s) according to the requirements put forward in the text portion of this Office Action.
- the applicant should expound in his/its observations why the captioned patent application is patentable and make amendment to what is not in conformity with the provisions pointed out in the text portion of this Office Action, otherwise, no patent right shall be granted.
- the patent application contains no substantive content(s) for which a patent right may be granted, if the applicant has no sufficient reason(s) to state or his/its stated reason(s) is/are not sufficient, said application will be rejected.
-

8. The applicant should note the following items:

(1) Under Art. 37 of the Patent Law, the applicant should submit his/its observations within four months from the date of receipt of this Office Action; if, without any justified reason(s), the time limit for making written response is not met, said application shall be deemed to have been withdrawn.

(2) The amendment made by the applicant to said application should be in conformity with the provision of Art. 33 of the Patent Law, the amended text should be in duplicate and its form should conform with the related provisions of the Guide to Examination.

(3) If no arrangement is made in advance, the applicant and/or the agent shall not come to the Chinese Patent Office to have an interview with the examiner.

(4) The observations and/or amended text should be sent to the Receiving Section of the Chinese Patent Office by mail or by personal delivery, if not sent to the Receiving Section by mail or by personal delivery, the document(s) will have no legal effect.

9. This Office Action consists of the text portion totalling 2 page(s) and of the following attachment(s):

2 copy(copies) of the reference document(s) totalling 36 page(s).

Examination Dept. No. _____
9016

Examiner _____



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 H01M 8/02	A1	(11) 国際公開番号 WO99/19927
		(43) 国際公開日 1999年4月22日 (22.04.99)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04607</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月13日 (13.10.98)</p> <p>(30) 优先権データ 特願平9/280252 1997年10月14日 (14.10.97) JP 特願平9/288927 1997年10月21日 (21.10.97) JP 特願平9/288928 1997年10月21日 (21.10.97) JP 特願平9/308180 1997年11月11日 (11.11.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日新製鋼株式会社(NISSHIN STEEL CO., LTD.)[JP/JP] 〒100-8366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 Tokyo, (JP) トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA MOTOR CORPORATION)[JP/JP] 〒471-8572 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP)</p>		(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 福居 康(FUKUI, Yasushi)[JP/JP] 松野雅典(MATSUNO, Masanori)[JP/JP] 斎藤 実(SAITO, Minoru)[JP/JP] 〒592-8332 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社 技術研究所内 Osaka, (JP)
		(74) 代理人 弁理士 小倉 亘(OGURA, Wataru) 〒171-0043 東京都豊島区西巣鴨3丁目23番7号 大野千川ビル201 Tokyo, (JP)
		(81) 指定国 BR, CA, CN, CZ, KR, PL, RU, US, 欧州特許 (BE, DE, ES, FR, GB, IT, SE).
		添付公開書類 国際調査報告書
<p>(54) Title: SEPARATOR FOR LOW TEMPERATURE TYPE FUEL CELL AND METHOD OF PRODUCTION THEREOF</p> <p>(54) 発明の名称 低温型燃料電池用セパレータ及びその製造方法</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>A separator for a low temperature type fuel cell using a stainless steel substrate S having carbon particles, such as graphite powder GP, and an aggregate CA of a carbon black, dispersed and press-bonded to the surface of the substrate in an island form, wherein the carbon particles are preferably bonded to the surface of the substrate S through a diffusion layer DL. The carbon particles such as the carbon aggregate CA and graphite powder GP may be dispersed in a plating layer, or a film component may be thermally decomposed after the carbon particles are dispersed in the film. A contact resistance is low because carbon powder having high conductivity is dispersed in the surface of the stainless steel substrate S having high oxidation resistance, and the occurrence of Joule heat which would otherwise result in a heat loss can be suppressed even when a large number of cells are stacked.</p>		

(57)要約

黒鉛粉末GP、カーボンブラックの凝集物CA等のカーボン系粒子を表面に島状に分散圧着させたステンレス鋼基材Sを低温型燃料電池のセパレータに使用する。カーボン系粒子は、拡散層DLを介して基材Sの表面に接合されていることが好ましい。凝集物CA、黒鉛粉末GP等のカーボン系粒子は、めっき層に分散させてもよく、塗膜に分散させた後で塗膜成分を加熱分解させてもよい。耐酸性の良好なステンレス鋼基材Sの表面に導電性の良好なカーボン粉末を分散させているので接触抵抗が低く、多数のセルを積層した場合にも熱損失となるジュール熱の発生が抑えられる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SIK スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロバキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SLN シエラレオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GG ブルガリア	LU ルクセンブルグ	SZ スウェーデン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG チュニジア
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドバ	TM タジキスタン
BF ブルガニア・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TR トルコ
BC ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア(旧ユーゴスラヴィア)	TT トリニダード・トバゴ
BI ブナン	GR ギリシャ	共和国	UA ウクライナ
BRY ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UG ウガンダ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	US 米国
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UZ ベキスタン
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	VN ベトナム
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	YU ニューアルバニア
CH スイス	IN インド	NE ニジニル	ZA 南アフリカ共和国
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZW ジンバブエ
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノルウェー	
CN 中国	JP 日本	NZ ニュージーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG カルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ハンガリー	
DK デンマーク	KR 韓国	RU ロシア	
EE エストニア	KZ カザフスタン	SD サーベン	
	LC セントルシア	SE スウェーデン	

明細書

低温型燃料電池用セパレータ及びその製造方法

技術分野

5 本発明は、固体高分子型燃料電池を始めとする低温稼動可能な燃料電池の金属製セパレータ及びその製造方法に関する。

背景技術

燃料電池のなかでも、固体高分子型の燃料電池は、100℃以下の温度で動作可能であり、短時間で起動する長所を備えている。また、各部材が固体からなるため、構造が簡単でメンテナンスが容易である、振動や衝撃に曝される用途にも適用できる。更に、出力密度が高いため小型化に適し、燃料効率が高く、騒音が小さい等の長所を備えている。これらの長所から、電気自動車搭載用としての用途が検討されている。ガソリン自動車と同等の走行距離を出せる燃料電池を自動車に搭載できること、
10 NO_x 、 SO_x の発生がほとんどなく、 CO_2 の発生が半減する等のように環境に対して非常にクリーンなものになる。

固体高分子型燃料電池は、分子中にプロトン交換基をもつ固体高分子膜がプロトン導電性電解質として機能することを利用したものであり、他の形式の燃料電池と同様に固体高分子膜の一側に水素等の燃料ガスを流し、他側に空気等の酸化性ガスを流す構造になっている。

20 具体的には、固体高分子膜1は、図1に示すように両側に空気電極2及び水素電極3が接合され、それぞれガスケット4を介してセパレータ5を対向させている。空気電極2側のセパレータ5には空気供給口6、空気排出口7が形成され、水素電極3側のセパレータ5には水素供給口8、水素排出口9が形成されている。

25 セパレータ5には、水素 H_2 及び酸素又は空気 O_2 の導通及び均一分配のため、水素 H_2 及び酸素又は空気 O_2 の流动方向に延びる複数の溝10が形成されている。発電時に発熱があるため、給水口11から送り込んだ冷

却水Wをセパレータ5の内部に循環させた後、排水口12から排出される水冷機構をセパレータ5に内蔵させている。

水素供給口8から水素電極3とセパレータ5との間隙に送り込まれた水素gは、電子を放出したプロトンとなって固体高分子膜1を透過し、
5 空気電極2側で電子を受け、空気電極2とセパレータ5との間隙を通過する酸素又は空気oによって燃焼する。そこで、空気電極2と水素電極3との間に負荷をかけるとき、電力を取り出すことができる。

燃料電池は、1セル当りの起電力が極く僅かである。そこで、図1(b)に示すようにセパレータ5, 5で挟まれた固体高分子膜を1単位とし、
10 複数のセルを積層することによって必要な電圧を確保している。多数のセルを積層した構造では、セパレータ5の抵抗が発電効率に大きな影響を及ぼす。発電効率を向上させるためには、導電性が良好で接触抵抗の低いセパレータが要求され、リン酸塩型燃料電池と同様に黒鉛質のセパレータが使用されている(OHM 第83巻第7号第55~61頁, 富士技報第68巻第3号第164~167頁参照)。

黒鉛質のセパレータは、黒鉛ブロックを所定形状に切り出し、切削加工によって各種の孔や溝を形成している。そのため、材料費や加工費が高く、全体として燃料電池の価格を高騰させると共に、生産性を低下させる原因になっている。しかも、材質的に脆い黒鉛でできたセパレータでは、振動や衝撃が加えられると破損する虞れが大きい。そこで、プレス加工やパンチング加工等によって金属板からセパレータを作ることが特開平8-180883号公報で提案されている。

しかし、酸素又は空気oが通過する空気電極2側は、酸性度がpH2~3の酸性雰囲気にある。このような強酸性雰囲気に耐え、しかもセパレータに要求される導電性、低接触抵抗、耐食性等の特性を満足する金属材料は、これまでのところ実用化されていない。

たとえば、酸性雰囲気に耐える金属材料としてステンレス鋼等の耐酸性材料が考えられる。これらの材料は、表面に形成した強固な不動態皮

膜によって耐酸性を呈するものであるが、不動態皮膜によって表面抵抗や接触抵抗が高くなる。接触抵抗が高くなると、接触部分で多量のジュール熱が発生し、大きな熱損失となり、燃料電池の発電効率を低下させる。他の金属板でも、接触抵抗を高くする酸化膜が常に存在するものが
5 ほとんどである。

表面に酸化皮膜や不動態皮膜を形成しない金属材料としては、Auが知られている。Auは、酸性雰囲気にも耐えるが、非常に高価な材料であるため燃料電池のセパレータ材としては実用的でない。Ptは、酸化皮膜や不動態皮膜が形成されにくい金属材料であり、酸性雰囲気にも耐えるが、Auと同様に非常に高価な材料であるため実用的でない。
10

また、水素や空気の流通路となる多数の溝10やフランジをプレス加工、パンチング加工等で形成するため、セパレータに使用される金属材料に高度の加工性が要求される。加工性は、金属表面に有機高分子膜を形成し或いは潤滑剤を塗布することによって改善できる。しかし、有機高分子膜又は潤滑剤中の吸着分子によって接触抵抗が高くなり、多数の燃料電池を積層したときに多量のジュール熱が発生し、電力損失を引き起し燃料電池の発電効率が低下する原因となる。
15

しかも、潤滑剤を塗布して金属材料を成形加工する場合、後工程として脱脂洗浄が必要になり、工程数の増加を招くばかりでなく、廃液処理にも多額の費用負担がかかる。更に有機溶剤やフロン系の溶剤で脱脂すると、大気中への溶剤の飛散による環境悪化の虞れもある。他方、有機皮膜を金属表面に形成すると潤滑剤なしで成形加工できるが、金属材料の接触抵抗が高くなることに加え、酸性環境での耐食性がない有機皮膜が剥離、溶解する。
20

25 発明の開示

本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、カーボン系粒子をステンレス鋼表面に島状に分布させ、或いはカーボン系粒子を分散させためっき層又は塗膜をステンレス鋼表面に形成させること

により、耐酸性を確保しながら良好な導電性及び低い接触抵抗を示す金属製セパレータを提供することを目的とする。

本発明に従った第1の低温型燃料電池用セパレータは、腐食環境下で酸化膜を形成し、耐食性を保つ金属板により形成されたセパレータの表面にカーボン粒子を付着させたことを特徴とする。代表的な金属板としては、表面に不動態皮膜が形成されているステンレス鋼を基材とし、基材表面にカーボン系粒子を島状に分散させる。

カーボン系粒子は、圧下率0.1～50%でステンレス鋼基材を圧延することにより、ステンレス鋼基材に圧着され、密着性、耐剥離性が向上する。更に、カーボン系粒子を圧着した後のステンレス鋼基材を加熱処理すると、カーボン系粒子は、ステンレス鋼基材との間に形成された拡散層を介して基材表面に接合されるため、密着性が一層向上する。カーボン系粒子としては、カーボンブラック又は黒鉛粉末が使用される。

第2の低温型燃料電池用セパレータは、ステンレス鋼を基材とし、カーボン系粒子が分散しためっき層が基材表面に形成されており、且つカーボン系粒子がめっき層の表層に露出していることを特徴とする。めっき層としては、Ni-Cr系めっき層、Ti、Ta又はTi-Ta合金めっき層が使用される。

めっき層に分散させるカーボン系粒子としては、カーボンブラック又は黒鉛粒子が使用される。Ni-Cr系めっき層は、5～60重量%のCrを含み、更には必要に応じて0.3～40重量%のMoを含むものが好ましい。

第3の低温型燃料電池用セパレータは、ステンレス鋼を基材とし、拡散層を介してカーボン系粒子が基材表面に結合した結合層が設けられ、カーボン系粒子の結合層の表面にカーボン系粒子が付着していることを特徴とする。カーボン系粒子の結合層は、カーボン系粒子分散塗膜を加熱処理することにより塗膜成分を分解・消失させた後のカーボン系粒子で形成することができる。

この低温型燃料電池用セパレータは、カーボン系粒子を分散させた塗料をステンレス鋼製の基材に塗布し、非酸化性雰囲気中で300～1150℃に加熱処理することにより製造される。加熱処理に先立って、塗膜が形成されたステンレス鋼製の基材を圧下率0.1～50%で圧延す
5 ることも良い。

図面の簡単な説明

図1は、従来の固体高分子膜を電解質として使用した燃料電池の内部構造を断面図(a)及び分解斜視図(b)で示す。

10 図2は、黒鉛粉末を分散付着させたステンレス鋼基材(a)、加熱処理で拡散層を生成させたステンレス鋼基材(b)、カーボンブラックの凝集物を分散付着させたステンレス鋼基材(c)及びカーボンブラックの凝集物と基材との間に拡散層を生成されたステンレス鋼基材(d)をそれぞれ示す。

15 図3は、黒鉛粉末分散Ni-Cr系蒸着めっき層が形成されたステンレス鋼基材(a)、黒鉛粉末分散Ni-Cr系電気めっき層が形成されたステンレス鋼基材(b)、カーボンブラック分散Ni-Cr系蒸着めっき層が形成されたステンレス鋼基材(c)及びカーボンブラック分散Ni-Cr系電気めっき層が形成されたステンレス鋼基材(d)をそれぞれ示す。

20 図4は、黒鉛粉末分散めっき層が形成されたステンレス鋼基材(a)及びカーボンブラック分散めっき層が形成されたステンレス鋼基材(b)をそれぞれ示す。

25 図5は、カーボン系粒子の結合層及び付着層が形成されたステンレス鋼基材を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明においては、耐酸性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼や

オーステナイト・フェライト二相系ステンレス鋼をステンレス鋼基材として使用している。基材の要求特性としては、酸化性雰囲気の酸による腐食だけではなく、非酸化性の酸による腐食にも耐えることが必要であることから、Crに加えてNiを合金成分として添加することにより耐
5 酸性を向上させる。

基材自体の耐酸性が優れているため、めっき層にピンホールやクラック等があって腐食性雰囲気に曝された場合でも、十分な耐久性をもつセパレータとなる。

使用可能なオーステナイト系ステンレス鋼は、14～35重量%のCr濃度及び5～60重量%のNi濃度をもつ。たとえば、C: 0.00
10 8～0.2重量%, Si: 0.05～5.0重量%, Mn: 0.1～5.0重量%, Ni: 5.0～60重量%, Cr: 14～35重量%を含む組成をもつものが使用される。

使用可能なオーステナイト・フェライト二相系ステンレス鋼は、17～35重量%のCr濃度及び2～60重量%のNi濃度をもつ。たとえば、C: 0.008～0.2重量%, Si: 0.05～5.0重量%, Mn: 0.1～5.0重量%, Ni: 2.0～60重量%, Cr: 17～35重量%を含む組成をもつものが使用される。

基材のCr濃度が14重量%未満では、酸化性の酸による腐食雰囲気
20 中での耐酸性が低い。逆に、35重量%を超えるCr濃度では、ステンレス鋼の変形抵抗が大きく、プレス加工等の加工が困難になる。Ni濃度が2重量%未満では、非酸化性の酸による腐食雰囲気中の耐酸性が低い。この耐酸性は、Ni含有量60重量%で飽和し、それ以上添加しても增量に見合った効果がみられず、材料コストの上昇を招く。

基材の耐酸性を更に高めるため、Mo, Cu, N等の1種又は2種以上を添加しても良い。すなわち、単位面積当たりの電流値を上げて出力密度を増加させる燃料電池では、pHが低下することから、より耐酸性に優れたステンレス鋼基材が必要になる。そこで、Mo: 0.2～7重量%,

Cu : 0. 1 ~ 5 重量%, N : 0. 02 ~ 0. 5 重量% の 1 種又は 2 種以上を添加することにより耐酸性を改善する。また、場合によっては、少量の Ti, Nb, Zr 等の添加によっても耐酸性を高めることができる。

5 カーボン系粒子をステンレス鋼表面に直接分散付着させた第 1 の低温型燃料電池用セパレータにおいては、黒鉛粒子、カーボンブラック、等のカーボン系粒子をステンレス鋼基材の表面に島状に分布させている。なかでも、カーボンブラック及び黒鉛粉末は、純度が高く、不純物に起因する酸化膜や他の皮膜を生成させる等の問題がない。また、高純度であることから、耐酸性にも優れ、燃料電池の固体高分子膜を汚染することもない。この点、石油、石炭等の未燃焼生成物である煤やタールでは、多量に含まれている不純物に起因して酸化膜や他の皮膜が生成し易い。更に、不純物によって固体高分子膜が汚染され、燃料電池自体の性能を低下させる虞れもある。

15 カーボン系粒子は、表面に酸化膜を生成する事なく、低い接触抵抗及び優れた耐酸性を示す。また、セパレータと接触する空気電極や水素電極等が主としてカーボン系の材料でできていることから、カーボン系粒子を付着させたステンレス鋼基材は電極に対する馴染みが良く、接触抵抗を一層低下させる。そのため、多数のセルを積層した構造の燃料電池であっても、ジュール熱が少なく、発電効率が向上する。

20 黒鉛粒子 GP は、カーボンブラックに比較して粒径が大きく、図 2 (a) に示すようにステンレス鋼基材 S の表面に個々の粒子として分散付着させることができる。たとえば、黒鉛粉末を付着させたフェルト状の布又はフェルト状の布を巻き付けたロールをステンレス鋼基材 S に擦り付けることによって、黒鉛粒子 GP が分散付着する。次いで、通常のロール対を用いて圧下率 0. 1 ~ 50 % で圧延すると、黒鉛粒子 GP がステンレス鋼基材 S に圧着される。カーボンブラックの場合も、同様な方法によってステンレス鋼基材 S に圧着される。

黒鉛粒子GPが圧着したステンレス鋼基材Sを加熱し、ステンレス鋼基材Sと黒鉛粒子GPとの間に拡散層DLを形成すると(図2b)、ステンレス鋼基材Sに対する黒鉛粒子GPの密着性が改善される。密着性が向上した黒鉛粒子GPは、基材表面がダイスで擦られるプレス加工、コルゲート5加工等によっても基材表面から脱落することがない。また、拡散層DLを介してステンレス鋼基材Sと確実に導通が取れるため、接触抵抗も一層低下する。

カーボンブラックは、通常、粒径が1μm以下の微粒子であり、凝集し易い。この場合には、図2(c)に示すようにカーボンブラックの凝集物CAとしてステンレス鋼基材Sの表面に付着させる。凝集物CAは、黒鉛粒子GPと同様に分散圧着させた後で加熱拡散することにより、ステンレス鋼基材Sとの間に拡散層DLを形成させ(図2d)、ステンレス鋼基材Sに対する密着性を向上させることができる。

黒鉛粒子GP及びカーボンブラックの凝集物CAは、図2に示すようにステンレス鋼基材Sの表面に島状に分布させることが好適である。すなわち、島状に分布させることにより、曲げ、伸び等の変形を伴う加工時に生じる応力が黒鉛粒子GPやカーボンブラックの凝集物CAに蓄積されないため、ステンレス鋼基材Sから黒鉛粒子GPやカーボンブラックの凝集物CAが脱落し或いは剥離することが防止される。逆に、ステンレス鋼基材S20の全面に黒鉛粒子GPやカーボンブラックの凝集物CAをコーティングし、それぞれの粒子が結合しているような場合では、加工時に応力の逃げ場がなく界面に蓄積されるため、黒鉛粒子GPやカーボンブラックの凝集物CAが剥離・脱落し易くなる。

カーボン系粒子をめっき層に分散させた第2の低温型燃料電池用セパレータのうち、Ni-Cr系めっき層を形成したものでは、図3に示すように、黒鉛粉末GP、カーボンブラックの凝集物CA等のカーボン系粒子が分散したNi-Cr系のめっき層PLをステンレス鋼基材Sの表面に形成させている。このセパレータは、図1に示す固体高分子型燃料電池の

外に、アルカリ型燃料電池等の燃料電池用セパレータとしても使用できる。

黒鉛粒子GP又はカーボンブラックの凝集物CAが分散しためっき層PLは、蒸着めっき、電気めっき等によって形成される。蒸着めっきでは、活性化処理したステンレス鋼の表面にカーボン系粒子を散布した後、所定の流量比でNi蒸気及びCr蒸気をステンレス鋼表面に導入し蒸着させる。電気めっきでは、カーボン系粒子を懸濁させた塩化ニッケル+塩化クロム混合浴等のめっき浴を用い、Ni、Crと共にカーボン系粒子を共沈させる。

黒鉛粒子GPは、図3(a)に示すように、表層に露出した状態でNi-Cr系めっき層PLに分散されている。黒鉛粒子GPの露出状態は、Ni-Cr系めっき層PLの形成条件によって調整される。また、黒鉛粒子GPの上に積層される金属層は密着性が低く自然に脱落するため、特別な露出処理を必要とせずに黒鉛粒子GPを露出させることができる。金属層が脱落し難い場合、必要に応じNi-Cr系めっき層PLをブラッシングすると、黒鉛粒子GPの上にある金属層が容易に除去される。

比較的粒径の大きな黒鉛粒子GPを使用するとき、図3(a)に示すように個々の黒鉛粒子GPがNi-Cr系めっき層PLに分散する。

Ni-Cr系めっき層PLの膜厚が黒鉛粒子GPの粒径にほぼ等しいとき、黒鉛粒子GPは、表層側とステンレス鋼基材Sとの間に直接的な導通路を形成する。Ni-Cr系めっき層PLが厚くステンレス鋼基材Sの上に形成される場合(図3b)、直接的な導通路が少なくなるものの、表層に黒鉛粒子GPが露出していることから接触抵抗が小さくなる。また、Ni-Cr系めっき層PLに分散している黒鉛粒子GPによって、めっき層PL自体の導電性も改善される。

カーボンブラックを使用する場合、カーボンブラックは粒径が1μm以下で凝集しやすい性質をもっているため、図3(c)又は図3(d)に示すように凝集物CAとしてNi-Cr系めっき層PLに分散する。この場

合にも、同様に接触抵抗が低い表面をもつセパレータが得られる。

黒鉛粒子GP、カーボンブラックの凝集物CA等のカーボン系粒子が接触抵抗及び導電性を改善する作用は、めっき層PLに0.01~500mg/m²の割合でカーボン系粒子を分散させるとき顕著になる。分散量が0.

5 0.01mg/m²未満ではカーボン系粒子が少なすぎ、表面に露出する粒子が少なくなり、他と接触するカーボン系粒子の面積が少なく、十分な接触抵抗改善効果が得られない。逆に、500mg/m²を超える分散量では、接触抵抗の改善効果が飽和するだけでなく、めっき層PLが脆くなり、剥離し易くなる。

10 黒鉛粒子GPを分散させたNi-Cr系めっき層PLは、酸化性の酸及び非酸化性の酸に対して優れた耐酸性を示す。すなわち、低温型燃料電池に組み込まれるセパレータは、酸素又は空気O₂が流通する酸化性雰囲気に曝されると同時に、隙間部分では酸素のない非酸化性雰囲気に曝される。Ni-Cr系めっき層PLは、このような雰囲気において優れた耐酸性を示し、セパレータの耐久性を向上させる。

15 Ni-Cr系めっき層PLは、酸化性雰囲気及び非酸化性雰囲気の双方における耐酸性を確保するため、Cr濃度を5~60重量%の範囲に調整したものが好ましい。Cr濃度が5重量%に満たないと、酸化性の雰囲気で十分な耐酸性が得られない。逆に60重量%を超えるCr濃度では、Ni含有量が少なくなり、非酸化性の雰囲気における耐酸性が低くなる。耐酸性は、Ni-Cr系めっき層PLに0.3~40重量%のMoを添加することによって更に向上する。Moの効果は、0.3重量%以上で顕著になるが、40重量%を超える添加量では却って耐酸性が低下する。

20 25 黒鉛粒子GP、カーボンブラックの凝集物CA等のカーボン系粒子は、表面に酸化膜を生成する事なく、低い接触抵抗及び優れた耐酸性を示す。また、セパレータと接触する空気電極や水素電極等が主としてカーボン系の材料でできている。そのため、黒鉛粒子GP、カーボンブラック

の凝集物CA等を分散させたNi-Cr系めっき層PLは電極に対する馴染みが良く、接触抵抗を一層低下させる。したがって、多数のセルを積層した構造の燃料電池であっても、発生するジュール熱が少なく、発電効率が向上する。

5 しかも、カーボン系粒子CをNi-Cr系めっき層PLで担持しているため、プレス加工、打ち抜き加工等によってめっき層PLからカーボン系粒子Cが脱落することが抑制される。したがって、めっき後のステンレス鋼基材は、セパレータとして必要な形状に加工される。

めっき層PLには、Ti, Ta, Ti-Ta合金等のめっき層も使用で
10 きる。黒鉛粒子GA、カーボンブラックの凝集物CA等のカーボン系粒子を分散させたTi, Ta又はTi-Ta合金めっき層PLは、活性化処理したステンレス鋼の表面にカーボン系粒子を散布した後、スパッタリング・蒸着法でTa蒸気、Ti蒸気の単独又は両者を所定の流量比でステンレス鋼表面に導入し蒸着させることにより形成される。

15 Ta及びTiは、微量の酸素によって不動態化し、酸化性の酸及び非酸化性の酸の双方に対して優れた耐食性を呈する。Ta-Ti合金も同様であり、非常に耐食性が高い。しかも、Ta及びTiは、炭素と反応しやすく、カーボン系粒子を強く支持できる。

比較的粒径の大きな黒鉛粒子GPは、図4(a)に示すように、表層に露出した状態でめっき層PLに分散されている。粒径の小さなカーボンブラックを使用する場合、図4(b)に示すようにカーボンブラックが凝集物CAとしてめっき層PLに分散する。

20 黒鉛粒子GPやカーボンブラック凝集物CAの露出状態は、めっき層PLの形成条件によって調整される。この場合も、黒鉛粒子GPやカーボンブラック凝集物CAの上に積層される金属層は、密着性が低いことから自然に脱落し、特別な露出処理を必要とせずに黒鉛粒子GPやカーボンブラック凝集物CAが露出する。

25 蒸着法で形成されためっき層PLは比較的薄いため、黒鉛粒子GPやカーボンブラック凝集物CAが露出する。

蒸着法で形成されためっき層PLは比較的薄いため、黒鉛粒子GPやカーボンブラック凝集物CAが露出する。

ポンブラック凝集物CAは、表層側とステンレス鋼基材Sとの間に直接的な導通路を形成する。また、めっき層に分散している黒鉛粒子GPやカーボンブラック凝集物CAによって、めっき層PL自体の導電性も改善される。

黒鉛粒子GP、カーボンブラック凝集物CA等のカーボン系粒子は、塗膜に分散させてステンレス鋼基材Sの表面に設け、塗膜成分を分解・焼失させることによってステンレス鋼基材Sの表面に分散付着させててもよい。すなわち、第3の低温型燃料電池用セパレータは、図5に示すように、ステンレス鋼を基材Sとし、ステンレス鋼基材Sの表面にカーボン系粒子の結合層L₁が形成され、結合層L₁のカーボン系粒子に付着したカーボン系粒子の付着層L₂が形成されている。

カーボン系粒子の結合層L₁及び付着層L₂は、カーボン系粒子を分散させた塗料をステンレス鋼基材Sに塗布し、非酸化性雰囲気中で300～1150℃に加熱処理することにより形成される。

カーボン系粒子を分散する塗料は、加熱処理によって分解し、ステンレス鋼基材Sから消失する。そのため、塗料の種類が特に制約されるものではないが、ポリエステル系塗料、アクリル系塗料、ポリオレフィン系塗料、ポリウレタン系塗料、それらの混合塗料等が使用される。

塗料100重量部に対しカーボン系粒子を0.05～60重量部の割合で配合することが好ましい。カーボン系粒子の配合量が0.05重量部に満たないと、十分にカーボン系粒子が分散した結合層L₁が形成されず、ステンレス鋼基材Sの接触抵抗が十分に低下しない。逆に、60重量部を超える多量のカーボン系粒子を配合すると、塗装が困難になり、塗装できたとしても下地ステンレス鋼に対する良好な密着性が得られなくなる。

カーボン系粒子分散塗料は、ステンレス鋼基材Sに対する結合層L₁の密着性を確保する上から、5μm以下の膜厚でステンレス鋼基材Sに施すことが好ましい。膜厚が5μmを超える塗膜では、加熱処理時に発生するガスの圧力で塗膜が剥離する虞れがある。

カーボン系粒子が分散した塗膜が形成されたステンレス鋼基材Sは、窒素、窒素+水素、アルゴン等の非酸化性雰囲気中で300～1150℃に加熱処理される。塗膜に分散しているカーボン系粒子は、非酸化性の加熱雰囲気で加熱されるため、酸化されることなくステンレス鋼基材Sの表面に残る。また、加熱によってカーボン系粒子と下地鋼との間に拡散が生じ、拡散層DLを介してカーボン系粒子が結合された結合層L₁が形成される。

塗膜に含まれている樹脂等の有機化合物は、加熱処理によって分解し、一部が分解残渣として基材表面に残る。有機化合物に由来するカーボン質の分解残渣は、一部が結合層L₁に取り込まれ、残りが付着層L₂となって結合層L₁に付着する。結合層L₁及び付着層L₂は、基材Sの全面を覆うことなく粒子が相互に結合した層となっているので、加工性も確保される。付着層L₂は、プレス加工、パンチング加工等の際に潤滑剤として働き、ステンレス鋼基材Sの加工性を向上させる。

加熱処理に先立って、塗膜が形成されたステンレス鋼基材Sに圧下率0.1～50%の圧延を施すことにより、塗膜に含まれているカーボン系粒子のステンレス鋼基材Sに対する密着性を改善することもできる。圧延により密着性が改善されたカーボン系粒子は、後続する加熱処理段階で下地鋼との間の拡散反応を促進させ、ステンレス鋼基材Sに対する結合層L₁の結合力を向上させると共に、接触抵抗も効果的に低下させる。ただし、圧下率が0.1%未満では、圧延による密着性の改善が顕著でない。逆に50%を超える圧下率では、下地ステンレス鋼が過度に変形し、塗膜を剥離することがある。また、拡散反応促進効果は、圧下率50%で飽和し、それ以上に圧下率を高めてもそれに見合った効果の改善がみられない。

ステンレス鋼基材Sの表面にあるカーボン系粒子の付着層L₂が潤滑剤として働き、複雑な形状をもつセパレータ5であっても、破断や亀裂等を生じることなく成形加工できる。しかも、得られたセパレータ5の表

面には、カーボン系粒子の結合層 L_1 及び一部の付着層 L_2 があるため、燃料電池に組み込んだときに低い接触抵抗を示し、発電効率のよい燃料電池となる。また、耐食性に優れたステンレス鋼を基材Sとしているので、過酷な酸性雰囲気に曝される条件下でも耐久性に優れた燃料電池に
5 なる。

カーボン系粒子の結合層 L_1 は、ステンレス鋼基材Sとの間に拡散層DLを生じているため、ステンレス鋼基材Sに対する結合力が高い。そのため、加工成形等によってステンレス鋼基材Sに曲げ、伸び等の変形が生じた場合でも結合層 L_1 に応力が蓄積されることはなく、結合層 L_1 がステンレス鋼基材Sから剥離することが抑制される。したがって、ステンレス鋼基材Sは、セパレータとして必要な形状に加工される。加工性は、カーボン系粒子分散塗膜を形成した後、加熱処理に先立って圧延することにより更に向上させることができる。
10

黒鉛粒子GP、カーボンブラック凝集物CA等のカーボン系粒子は、表面に酸化膜を生成する事なく、低い接触抵抗及び優れた耐酸性を示す。また、セパレータと接触する空気電極や水素電極等が主としてカーボン系の材料でできている。そのため、カーボン系粒子の結合層 L_1 、付着層 L_2 は電極に対する馴染みが良く、接触抵抗を一層低下させる。したがって、多数のセルを積層した構造の燃料電池であっても、発生するジュール熱が少なく、発電効率が向上する。
15

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、実施例によって本発明が拘束されるものでないことはいうまでもない。

実施例 1 :

基材として、表1に示す成分・組成をもつステンレス鋼板を使用し、
20 平均粒径0.05μmのカーボンブラック及び平均粒径3μmの黒鉛粉末を使用した。

表 1 : 実施例で使用したステンレス鋼の種類

鋼種	合金成分及び含有量 (重量%, 残部は Fe 及び不純物)							
	C	S i	M n	N i	C r	M o	C u	N
A	0.05	0.57	0.91	8.9	18.5	—	—	—
B	0.02	0.48	0.55	25.3	24.5	5.1	0.52	0.15
C	0.01	0.83	0.66	6.1	24.8	3.0	0.45	0.13

鋼種A : オーステナイト系
 鋼種B : オーステナイト系
 鋼種C : オーステナイト・フェライト2相系

5 カーボンブラック又は黒鉛粉末をまぶしたフェルトでステンレス鋼板の表面を摺擦し、付着量 5 ~ 10 mg/m²でカーボンブラック又は黒鉛粉末を分散付着させた。カーボンブラックは、平均粒径が小さいことから粒子の凝集物CAとしてステンレス鋼基材Sの表面に分散付着していた。黒鉛粒子GPは、凝集を生じることなく、個々の粒子としてステンレス鋼基材Sの表面に分散付着していた。

10 次いで、カーボンブラックの凝集物CA又は黒鉛粒子GPのステンレス鋼基材Sに対する密着性を改善するため、ロールを用いてステンレス鋼基材Sを圧下率2~3%で圧延した。これにより、カーボンブラックの凝集物CA又は黒鉛粒子GPがステンレス鋼基材Sに圧着された。更に、一部のものについては、700℃に10秒間加熱することにより、カーボンブラックの凝集物CA又は黒鉛粒子GPとステンレス鋼基材Sとの間に拡散層DLを生成させた。

15 カーボン粉末を分散付着させたステンレス鋼基材Sについて、接触抵抗及び耐酸性を調査した。接触抵抗に関しては、荷重10 kg/cm²でステンレス鋼基材Sにカーボン電極材を接触させ、両者の間の接触抵抗を測定した。耐酸性に関しては、ステンレス鋼基材Sを浴温90℃, p

H₂の硫酸水溶液に浸漬し、腐食減量を測定した。比較のため、カーボン粉末を付着させないサンプル、鋼種Aのステンレス鋼基材に膜厚5μmのNiめっき、Cuめっき及びCrめっきを施したサンプルについて、同様に接触抵抗及び耐酸性を調査した。

5 カーボン粉末を分散圧着したステンレス鋼基材Sの接触抵抗及び耐酸性を表2に、更に加熱処理により拡散層DLを形成したステンレス鋼基材Sの接触抵抗及び耐酸性を表3に示す。

表2から明らかなように、カーボン粉末を分散付着させた試験番号1～6のステンレス鋼基材は、何れも接触抵抗が低く、耐酸性に優れています。10 燃料電池用セパレータに要求される特性を備えていることが判る。接触抵抗は、表3の試験番号13～18にみられるように、加熱処理で拡散層DLを形成させることにより更に低下していることが判る。

これに対し、カーボン系粉末が付着していない試験番号7～9のステンレス鋼板は、何れも接触抵抗が高く、燃料電池用セパレータとして使用できなかった。他方、Niめっき及びCrめっきを施した試験番号10、12のステンレス鋼板は、接触抵抗が低いものの、腐食減量が大きく、pHの低い強酸性雰囲気で使用される燃料電池用セパレータとしては不適当であった。Cuめっきを施した試験番号11のステンレス鋼板は、接触抵抗及び耐酸性の双方が悪いことから、燃料電池用セパレータとして不適当であった。

表2：カーボン粉末を分散圧着させたステンレス鋼基材の
接触抵抗及び腐食減量 (拡散層なし)

試験番号	鋼種	付着粉末	接触抵抗 $m\Omega \cdot cm^2$	腐食減量 $g/m^2 \cdot h$	区分
1	A	カーボンブラック	15	0.00092	実施例
2	B	"	21	0.00012	
3	C	"	13	0.00015	
4	A	黒鉛	32	0.00089	実施例
5	B	"	33	0.00014	
6	C	"	25	0.00011	
7	A	付着粉末なし	307	0.00090	比較例
8	B	"	279	0.00011	
9	C	"	288	0.00012	
10	-	Niめっき	26	0.17	比較例
11	-	Cuめっき	120	0.098	
12	-	Crめっき	36	0.0025	

表3：カーボン粉末を分散圧着させた後、加熱処理した
ステンレス鋼基材の接触抵抗及び腐食減量（拡散層あり）

試験番号	鋼種記号	付着粉末	接触抵抗 $m\Omega \cdot cm^2$	腐食減量 $g/m^2 \cdot h$
13	A	カーボンブラック	5	0.00090
14	B	"	7	0.00015
15	C	"	6	0.00018
16	A	黒鉛	7	0.00097
17	B	"	8	0.00013
18	C	"	7	0.00019

5

実施例2：

表1に掲げた各種ステンレス鋼を基材とし、カーボン系粒子分散Ni-Cr系めっき層を基材表面に蒸着めっき又は電気めっきで形成した。

（製法1：蒸着めっきでNi-Cr系めっき層を形成）

10 カーボン系粒子として平均粒径2 μm の黒鉛粉末及び平均粒径0.03 μm のカーボンブラックを使用した。真空チャンバ内でステンレス鋼板の表面を活性化した後、カーボン系粒子をまぶしたフェルトでステンレス鋼の表面を擦り、付着量3～15g/m²でカーボン系粒子をステンレス鋼表面に付着させた。次いで、同じ真空チャンバ内で蒸着速度0.005 μm /秒でNi, Crを同時スパッタリング蒸着した。

形成されたNi-Cr系めっき層PLは、めっき層の金属成分を基準にしたCr濃度が23重量%，膜厚が0.5 μm であり、黒鉛粒子GP又はカーボンブラックの凝集物CAがそれぞれ図3（a）又は（c）に示すように分散していた。

20

(製法2：電気めっきでNi-Cr系めっき層を形成)

めっき浴として、 NiCl_2 ：0.6モル／1、 CrCl_3 ：0.9モル／1、 NH_4Cl ：2.2モル／1、 H_3BO_3 ：0.8モル／1、グリシン：1.2モル／1、界面活性剤：3重量%を含み、平均粒径2 μ mの黒鉛粉末又は平均粒径0.03 μm のカーボンブラックを300g／1の割合で懸濁させた水溶液を使用した。表面活性化処理したステンレス鋼板を温度40℃に保持しためっき浴に浸漬し、電流密度10A/dm²で電気めっきした。

形成されたNi-Cr系めっき層PLは、めっき層の金属成分を基準にしたCr濃度が40重量%、膜厚が5 μm であり、黒鉛粒子GP又はカーボンブラックの凝集物CAがそれぞれ図3 (b) 又は (d) に示すように分散していた。

カーボン系粒子分散めっき層PLが形成されたステンレス鋼基材Sについて、実施例1と同様に接触抵抗及び耐酸性を調査した。表4の調査結果にみられるように、カーボン系粒子分散Ni-Cr系めっき層を形成したステンレス鋼基材は、何れも接触抵抗が低く、耐酸性に優れており、燃料電池用セパレータに要求される特性を備えていることが判る。

表4：カーボン系粒子分散めっき層が接触抵抗及び耐食性に及ぼす影響

試験番号	鋼種	めっき層	付着粉末	接触抵抗 $m\Omega \cdot cm^2$	腐食減量 $g / m^2 \cdot h$	区分
1	A	Cr 23%の Ni-Cr系 めっき層	カーボンブラック	5	0.00023	製 法 1
2	B		〃	5	0.00010	
3	C		〃	4	0.00011	
4	A		黒鉛	10	0.00019	
5	B		〃	9	0.00010	
6	C		〃	10	0.00012	
7	A	Cr 40%の Ni-Cr系 めっき層	カーボンブラック	6	0.00035	製 法 2
8	B		〃	6	0.00018	
9	C		〃	6	0.00018	
10	A		黒鉛	12	0.00030	
11	B		〃	11	0.00010	
12	C		〃	11	0.00015	

実施例3：

表1に掲げた各種ステンレス鋼を基材とし、カーボン系粒子分散めっき層を基材表面に蒸着めっきで形成した。

カーボン系粒子としては、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の黒鉛粉末及び平均粒径 $0.03 \mu\text{m}$ のカーボンブラックを使用した。真空チャンバ内でステンレス鋼板の表面を活性化した後、カーボン系粒子をまぶしたフェルトでステンレス鋼の表面を擦り、付着量 $5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ でカーボン系粒子をステンレス鋼表面に付着させた。次いで、同じ真空チャンバ内で蒸着速度 $0.004 \mu\text{m}/\text{秒}$ で Ta 、 Ti の単独又は両者を同時にスパッタリング蒸着した。形成されためっき層は、膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ であり、黒鉛粒子GP又はカーボンブラックの凝集物CAがそれぞれ図4 (a) 又は (b) に示すように分散していた。

カーボン系粒子分散めっき層PLが形成されたステンレス鋼基材Sについて、実施例1と同様に接触抵抗及び耐酸性を調査した。表5、6の調査結果にみられるように、カーボン系粒子分散めっき層PLを形成したステンレス鋼基材Sは、何れも接触抵抗が低く、耐酸性に優れており、燃料電池用セパレータに要求される特性を備えていることが判る。

表5：カーボン系粒子分散めっき層が接触抵抗及び耐食性に及ぼす影響
(Ta蒸着めっき層又はTi蒸着めっき層)

試験番号	鋼種	めっき層の種類	付着粉末	接触抵抗 $m\Omega \cdot cm^2$	腐食減量 $g / m^2 \cdot h$	区分
1	A	Ta	カーボンブラック	4	0.00025	実施例
2	B		"	3	0.00010	
3	C		"	3	0.00018	
4	A		黒鉛	7	0.00033	
5	B		"	10	0.00012	
6	C		"	8	0.00019	
7	A	Ti	カーボンブラック	5	0.00045	
8	B		"	5	0.00018	
9	C		"	5	0.00010	
10	A		黒鉛	9	0.00040	
11	B		"	7	0.00016	
12	C		"	7	0.00021	

表 6 : カーボン系粒子分散めっき層が接触抵抗及び耐食性に及ぼす影響
(Ta-Ti系めっき層)

試験番号	鋼種	めっき層のTi含有量 重量%	付着粉末	接触抵抗 $m\Omega \cdot cm^2$	腐食減量 $g/m^2 \cdot h$
13	A	20	カーボンブラック	7	0.00022
14	B		"	9	0.00011
15	A		黒鉛	8	0.00011
16	A		"	9	0.00025
17	B		"	9	0.00011
18	C		"	11	0.00010
19	A		カーボンブラック	8	0.00035
20	B	40	"	6	0.00015
21	C		"	9	0.00016
22	A		黒鉛	11	0.00036
23	B		"	13	0.00012
24	C		"	10	0.00019
25	A	70	カーボンブラック	8	0.00037
26	B		"	8	0.00014
27	C		"	8	0.00010
28	A		黒鉛	11	0.00038
29	B		"	10	0.00011
30	C		"	14	0.00016

実施例4：

表1に掲げた各種ステンレス鋼を基材として使用した。

ステンレス鋼基材Sに塗布する塗料として、カーボン系粒子として平均粒径1 μm の黒鉛粉末及び平均粒径0.05 μm のカーボンブラックを5重量部で分散させたポリエステル系ウレタン水性塗料を調整した。

塗料を0.2~1.2 μm の膜厚でステンレス鋼基材Sに塗布した後、窒素雰囲気中で750℃に5秒間加熱した。この加熱処理によって塗膜中の有機物が分解し、粒子状カーボンとなって平均厚み0.1~1.0 μm の付着層 L_2 の一部を形成した。また、有機物が分解した後に残っているカーボン系粒子は、下地鋼との間に拡散反応を生じ、拡散層DLを介してステンレス鋼基材Sに結合された平均厚み0.01~1.0 μm の結合層 L_1 となった。

カーボン系粒子の結合層 L_1 及び付着層 L_2 が形成されたステンレス鋼基材Sについて、実施例1と同様に接触抵抗及び耐酸性を調査した。表15 7の調査結果にみられるように、カーボン系粒子の結合層 L_1 及び付着層 L_2 を形成したステンレス鋼基材は、何れも接触抵抗が低く、耐酸性に優れており、燃料電池用セパレータに要求される特性を備えていることが判る。

表7：各種ステンレス鋼製セパレータの接触抵抗及び腐食減量

試験番号	鋼種	付着粉末	結合層の平均厚み μm	接触抵抗 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	腐食減量 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$	区分
1	A	カーボンブラック	0.01	5	0.00089	実施例
2	B	"	0.02	4	0.00015	
3	C	"	0.02	5	0.00018	
4	A	黒鉛	0.8	8	0.00093	
5	B	"	0.8	8	0.00013	
6	C	"	1.0	7	0.00014	

実施例5：

表1に掲げた鋼種Bのステンレス鋼に実施例4と同じ条件下でカーボン系粒子分散塗料を塗布した後、加熱処理に先立って表8に示す圧下率で冷間圧延した。次いで、実施例4と同じ条件下で加熱処理し、塗料中の有機成分を分解除去した。このようにしてカーボン系粒子の結合層 L_1 及び付着層 L_2 が形成されたステンレス鋼基材Sについて、実施例4と同様に接触抵抗及び耐酸性を調査した。

調査結果を示す表8を表7と対比するとき、加熱処理に先立つ冷間圧延によって接触抵抗が一層低くなっているおり、圧下率に応じて接触抵抗が大きく低下していることが判る。

表 8 : 接触抵抗及び腐食減量に及ぼす圧下率の影響

試験番号	付着粉末	圧下率%	接触抵抗 $m\Omega \cdot cm^2$	腐食減量 $g / m^2 \cdot h$
7	黒鉛	0.2	7.1	0.00016
8	〃	1.6	5.8	0.00015
9	〃	5.8	5.1	0.00017
10	〃	18.7	4.3	0.00017
11	〃	35.6	3.9	0.00016
12	〃	48.8	3.2	0.00016
13	カーボンブラック	26.6	3.6	0.00015
14	〃	49.1	2.9	0.00013

産業上の利用可能性

5 以上に説明したように、本発明のセパレータは、耐酸性の良好なステンレス鋼を基材とし、カーボン粉末を基材表面に分散圧着させ、或いはカーボン系粉末を分散させためっき層又は塗膜を形成することによって導電性を改善している。また、ステンレス鋼基材の表面に形成したカーボン粉末分散塗膜の塗膜成分を分解・消失させることによっても、カーボン粉末が付着分散した表面とし、導電性を改善することができる。

10 このようにカーボン粉末が付着分散したステンレス鋼基材は導電性及び耐食性が優れているため、多数のセルを積層した構造をもつ低温型燃料電池用のセパレータとして使用するとき、強酸性雰囲気においても腐食が少ない優れた耐久性を示すと共に、多数のセルを積層したときに発生しがちな熱損失を抑制し、発電効率の高い燃料電池を形成することができる。また、金属製のセパレータであることから、材料コストや製造コスト等を下げ、生産性良く製造できる。

請求の範囲

1. 腐食環境下で酸化膜を形成して耐食性を保つ金属板により形成されたセパレータの表面にカーボン粒子を付着させてなる低温型燃料電池用セパレータ。
- 5 2. ステンレス鋼を基材とし、基材表面にカーボン系粒子を島状に分散させている低温型燃料電池用セパレータ。
3. 圧下率0.1～50%でステンレス鋼基材を圧延することによりカーボン系粒子が基材表面に圧着されている請求項2記載の低温型燃料電池用セパレータ。
- 10 4. カーボン系粒子が拡散層を介して基材表面に接合されている請求項1～3の何れかに記載の低温型燃料電池用セパレータ。
5. カーボン系粒子がカーボンブラック又は黒鉛粒子である請求項1～4の何れかに記載の低温型燃料電池用セパレータ。

- 15 6. ステンレス鋼を基材とし、カーボン系粒子が分散したNi-Cr系めっき層が基材表面に形成されており、且つカーボン系粒子がNi-Cr系めっき層の表層に露出している低温型燃料電池用セパレータ。
7. ステンレス鋼を基材とし、カーボン系粒子が分散したTi、Ta又はTi-Ta合金からなるめっき層が基材表面に形成されており、且つカーボン系粒子がめっき層の表層に露出している低温型燃料電池用セパレータ。
- 20 8. カーボン系粒子がカーボンブラック又は黒鉛粒子である請求項6又は7記載の低温型燃料電池用セパレータ。
9. Ni-Cr系めっき層のCr濃度が5～60重量%である請求項6記載の低温型燃料電池用セパレータ。
- 25 10. Ni-Cr系めっき層が更に0.3～40重量%のMoを含む請求項9記載の低温型燃料電池用セパレータ。

11. ステンレス鋼を基材とし、拡散層を介してカーボン系粒子が基材表面に結合した結合層が設けられ、カーボン系粒子の結合層の表面にカーボン系粒子が付着している低温型燃料電池用セパレータ。
12. カーボン系粒子分散塗膜を加熱処理することにより塗膜成分を分解・
- 5 消失させた後のカーボン系粒子で結合層が形成されている請求項11記載の低温型燃料電池用セパレータ。
13. カーボン系粒子を分散させた塗料をステンレス鋼製の基材に塗布し、非酸化性雰囲気中で300～1150℃に加熱処理することを特徴とする低温型燃料電池用セパレータの製造方法。
- 10 14. 加熱処理に先立って塗膜が形成されたステンレス鋼製の基材を圧下率0.1～50%で圧延する請求項13記載の低温型燃料電池用セパレータの製造方法。

FIG.1

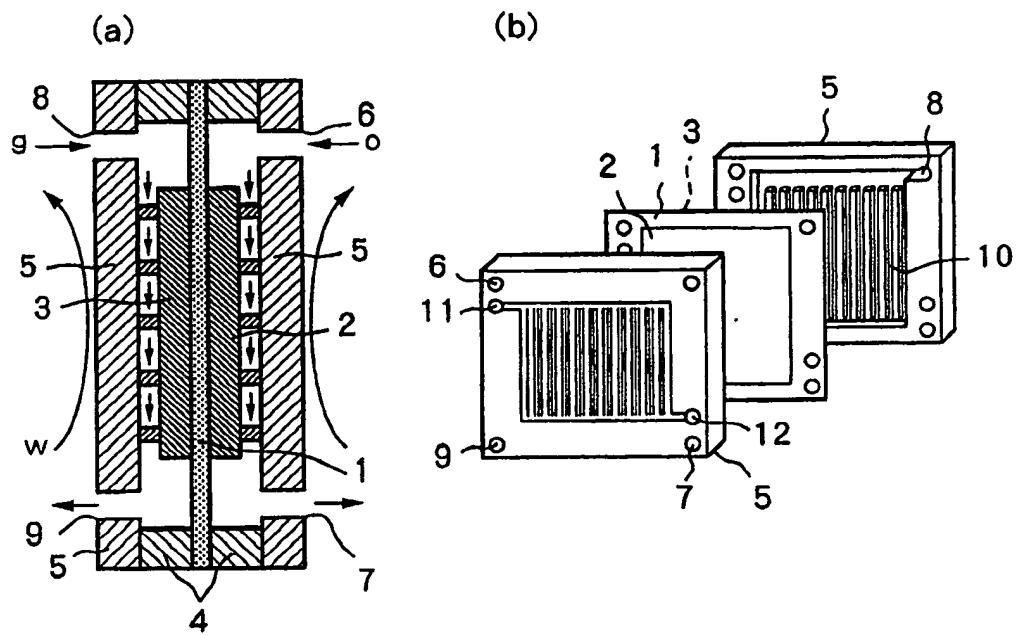


FIG.2

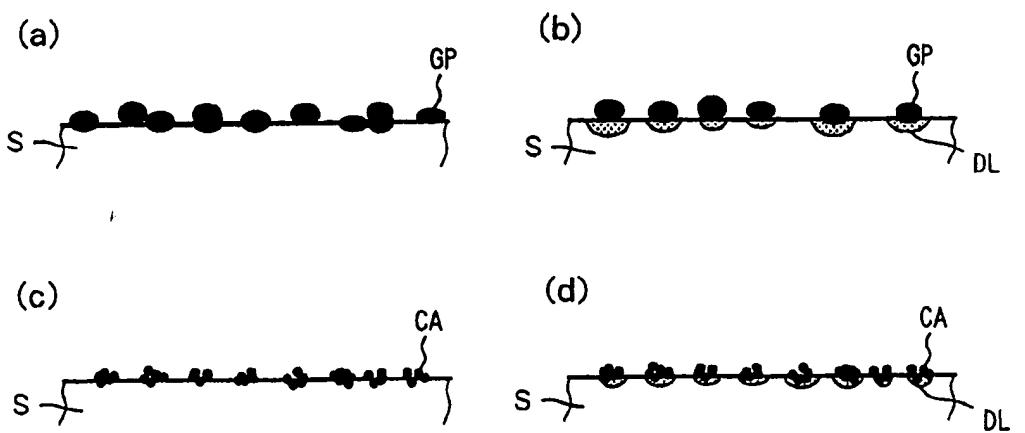


FIG.3

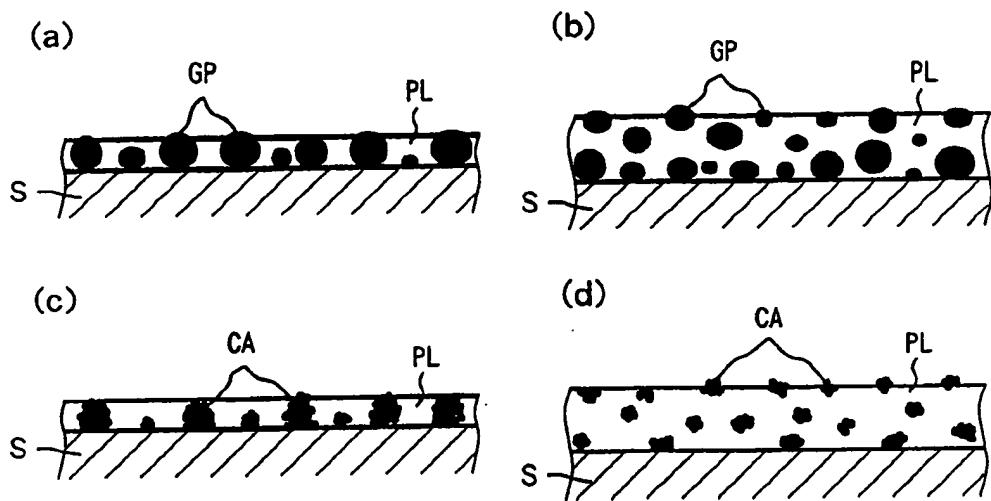


FIG.4

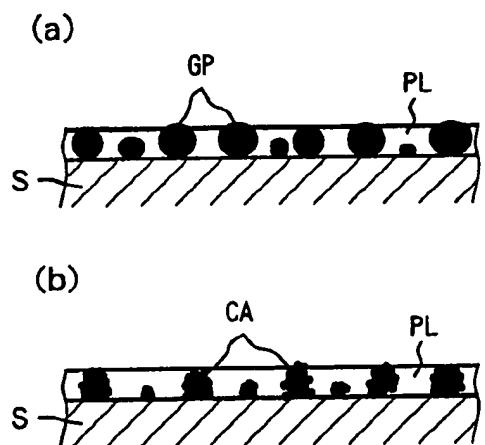
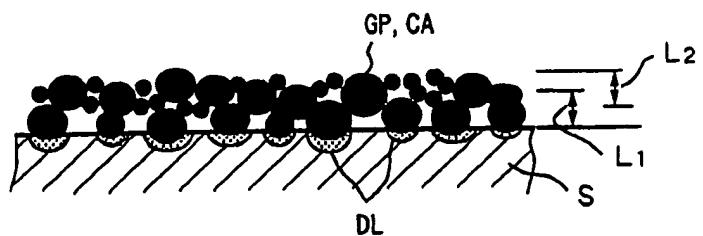


FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ H01M8/02Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, A	JP, 10-255823, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 September, 1998 (25. 09. 98), Claims ; Par. Nos. [0019] to [0024] (Family: none)	1, 4, 5 2, 3, 6-14
E, X E, A	JP, 10-308226, A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 17 November, 1998 (17. 11. 98), Claims ; Par. Nos. [0026], [0029], [0030] (Family: none)	1-5 6-14
A	JP, 9-245808, A (Hitachi Metals, Ltd.), 19 September, 1997 (19. 09. 97), Fig. 1 (Family: none)	1-14
A	JP, 7-272731, A (Mazda Motor Corp.), 20 October, 1995 (20. 10. 95), Claim 1 (Family: none)	1-14

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"I" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
25 December, 1998 (25. 12. 98)Date of mailing of the international search report
12 January, 1999 (12. 01. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/04607

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C10 H01M 8/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C10 H01M 8/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
日本国公開実用新案公報 1971-1998
日本国登録実用新案公報 1994-1998
日本国実用新案登録公報 1996-1998

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X P, A	JP, 10-255823, A (旭硝子株式会社), 25. 9月. 1998 (25. 09. 98), 特許請求の範囲, 【0019】～ 【0024】 (ファミリーなし)	1, 4, 5 2, 3, 6～ 14
E, X E, A	JP, 10-308226, A (アイシン精機株式会社), 17. 11月, 1998 (17. 11. 98), 特許請求の範囲, 【00 26】～【0030】 (ファミリーなし)	1～5 6～14
A	JP, 9-245808, A (日立金属株式会社), 19. 9月. 1997 (19. 09. 97), 第1図 (ファミリーなし)	1～14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの
「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理
論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
25. 12. 98

国際調査報告の発送日
12.01.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
柳原 貴子
電話番号 03-3581-1101 内線 3435
4K 9444

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/04607

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 7-272731, A (マツダ株式会社), 20. 10月. 95 (20. 10. 95), 特許請求の範囲請求項1 (ファミリー なし)	1-14